

## 明 細 書

ブタジエン系重合体及びその製造方法、並びにそれを用いたゴム組成物及びタイヤ

### 技術分野

[0001] 本発明は、ブタジエン系重合体及びその製造方法、並びにそれを用いたゴム組成物及びタイヤに関し、特にゴム組成物及びタイヤの耐摩耗性、耐亀裂成長性及び耐オゾン劣化性を向上させることが可能で、ゴム組成物の作業性を低下させることがないブタジエン系重合体に関するものである。

### 背景技術

[0002] 従来、ポリブタジエンゴム等のブタジエン系重合体は、熱的及び機械的に優れたゴムとして知られており、様々な分野で広く用いられている。特に、ブタジエン単量体単位中のシス-1,4-結合含量が高いブタジエン系重合体は、機械的特性に優れるため、シス-1,4-結合含量が高いブタジエン系重合体の製造技術が精力的に研究開発されてきた。例えば、ブタジエン系重合体の製造用触媒として、ニッケル、コバルト、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系が知られており、その中のいくつかは、ブタジエンの重合触媒として工業的に使用されている。

[0003] また、シス-1,4結合含量の高いブタジエン系重合体を製造することが可能で、優れた重合活性を有する触媒として、希土類金属化合物と第I〜III族の有機金属化合物からなる複合触媒系が開発されており、例えば、ネオジム化合物にメチルアルミノキサンを使用した触媒系を用いると、高い反応性で重合を行うことができ、かつ狭い分子量分布を有する共役ジエン系重合体を得られることが知られている。しかしながら、この方法で得られるポリマーは、シス-1,4結合含量が十分に高くはなく、また、ビニル結合含量も十分に低くないため、依然として物性が不十分であった。

[0004] また、特開2001-48940号公報には、希土類金属化合物、第I〜III族の有機金属化合物、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物からなる触媒系で、ブタジエンを重合することで、シス-1,4結合含量の非常に高いブタジエン系重合体を得られることが開示されている。しかしながら、この場合、希土類金属化合物として

、 $\text{Nd}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 等の特殊な化合物を用いる上、該化合物の重合活性が低いという問題がある。また、特開2001-48940号公報では、マイクロ構造の測定法としてNMRを利用しているため、特にビニル結合含量の誤差が大きく、更に、得られるブタジエン重合体のビニル結合含量の値も大きいため、該ブタジエン系重合体を含むゴム組成物は、従来のブタジエン系重合体を含むゴム組成物に比べ、物性の向上が不十分であった。更に、該方法で得られるブタジエン系重合体は、ビニル結合含量が低くなると、分子量分布が広くなる傾向があり、ビニル結合含量が十分低く、且つ分子量分布が特定の範囲にあるブタジエン系重合体を得ることができない。

[0005] また、特開2002-241420号公報には、希土類金属とハロゲン原子不含の成分とハロゲン原子含有成分とからなる希土類金属塩、並びにアルミノキサンからなる触媒系で、ブタジエンを重合することで、シス-1,4結合含量の非常に高いブタジエン系重合体を得られることが開示されている。しかしながら、この場合も、ビス(トリクロロ酢酸)(バーサチック酸)ネオジム塩等の特殊な触媒を使用している上、該ネオジム塩の重合活性が低く、工業性が低いという問題がある。また、特開2002-241420号公報では、重合体のビニル結合含量についての検討がなされていない。

[0006] また、会田、ホウ、西浦、土肥、倉角、堀内、若槻、Macromol. Rapid Commun. 2003年、24巻、p179-184には、ガドリニウム化合物のメタロセン型錯体からなる触媒系で、ブタジエンを重合することで、シス-1,4結合含量の非常に高いブタジエン系重合体を得られることが記載されている。しかしながら、この場合、シス-1,4結合含量が高い重合体は、その分子量分布が1.5以下と非常に低く、該重合体を含むゴム組成物は、作業性が低く、混練りが困難なため、優れた物性を発現できないという問題があった。また、該方法で得られるシス-1,4結合含量が非常に高いブタジエン系重合体は、分子量が高すぎ、通常のゴム加工機では加工性が極めて悪いという問題もあり、更に、上記会田らの論文には、分子量を制御する手法の開示がないため、実用性が低かった。

#### 発明の開示

[0007] そこで、本発明の目的は、シス-1,4結合含量が高く且つビニル結合含量が低く、分子量及び分子量分布が特定の範囲にあるブタジエン系重合体を提供することにある

。また、本発明の他の目的は、かかるブタジエン系重合体を含んでなり、耐摩耗性、耐亀裂成長性、耐オゾン劣化性及び作業性に優れたゴム組成物、並びに該ゴム組成物を少なくとも何れかの部材に用いたタイヤを提供することにある。

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の触媒系で反応温度を制御してブタジエンを含む単量体を重合することで、シス-1,4結合含量が高く且つビニル結合含量が低く、分子量分布が特定の範囲にあるブタジエン系重合体を得られ、更に該ブタジエン系重合体を含むゴム組成物が優れた耐摩耗性、耐亀裂成長性、耐オゾン劣化性及び作業性を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 即ち、本発明のブタジエン系重合体は、1,3-ブタジエン単量体単位を含むブタジエン系重合体において、前記1,3-ブタジエン単量体単位中のフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)で測定したシス-1,4結合含量が98.0%以上且つビニル結合含量が0.3%以下で、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.6〜3.5であることを特徴とする。ここで、本発明のブタジエン系重合体を規定するシス-1,4結合含量及びビニル結合含量は、FT-IRで測定される値であり、具体的には、以下の方法で測定される。

[0010] <FT-IRによるマイクロ構造の分析法>

同一セルの二硫化炭素をブランクとして、5mg/mLの濃度に調製したブタジエン系重合体の二硫化炭素溶液のFT-IR透過率スペクトルを測定し、該スペクトルの $1130\text{cm}^{-1}$ 付近の山ピーク値をa、 $967\text{cm}^{-1}$ 付近の谷ピーク値をb、 $911\text{cm}^{-1}$ 付近の谷ピーク値をc、 $736\text{cm}^{-1}$ 付近の谷ピーク値をdとしたとき、下記行列式(III)：

$$\begin{bmatrix} 1.7455 & 0 & -0.0151 \\ -0.0454 & 0.4292 & -0.0129 \\ -0.007 & 0 & 0.3746 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \log_{10}(a/d) \\ \log_{10}(a/b) \\ \log_{10}(a/c) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e \\ f \\ g \end{bmatrix} \quad \dots \quad (\text{III})$$

から導かれるe、f、gの値を用い、下記式(IV)、式(V)、式(VI)：

$$(\text{シス-1,4結合含量}) = e / (e + f + g) \times 100 \quad (\%) \quad \dots \quad (\text{IV})$$

$$(\text{トランス-1,4結合含量}) = f / (e + f + g) \times 100 \text{ (\%)} \cdots (V)$$

$$(\text{ビニル結合含量}) = g / (e + f + g) \times 100 \text{ (\%)} \cdots (VI)$$

に従ってシス-1,4結合含量、トランス-1,4結合含量及びビニル結合含量を求める。  
なお、上記スペクトルの $1130\text{cm}^{-1}$ 付近の山ピーク値aはベースラインを、 $967\text{cm}^{-1}$ 付近の谷ピーク値bはトランス-1,4結合を、 $911\text{cm}^{-1}$ 付近の谷ピーク値cはビニル結合を、 $736\text{cm}^{-1}$ 付近の谷ピーク値dはシス-1,4結合を示す。

[0011] ブタジエン系重合体中の1,3-ブタジエン単量体単位のマイクロ構造の分析法としては、従来、 $^1\text{H}$ -NMR及び $^{13}\text{C}$ -NMRによりシス-1,4結合含量、トランス-1,4結合含量及びビニル結合含量を求める方法が知られているが、 $^{13}\text{C}$ -NMRによる測定結果では、ビニル結合含量が過少に評価され、実際の値より小さい値が出てしまう。これに対し、本発明のブタジエン系重合体は、シス-1,4結合含量が高いことに加え、ビニル結合含量が極めて小さいことを特徴とするため、ビニル結合含量の測定精度が高いFT-IR法により測定する。

[0012] 本発明のブタジエン系重合体の好適例においては、前記シス-1,4結合含量と前記ビニル結合含量とが、下記式(I)：

$$(\text{ビニル結合含量}) \leq 0.25 \times \{(\text{シス-1,4結合含量}) - 97\} \text{ (\%)} \cdots (I)$$

の関係を満たす。

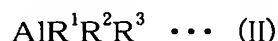
[0013] 本発明のブタジエン系重合体の他の好適例においては、前記重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )が1.6〜2.7である。

[0014] 本発明のブタジエン系重合体は、1,3-ブタジエン単量体単位80〜100質量%と1,3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体単位20〜0質量%からなるのが好ましい。ここで、本発明のブタジエン系重合体は、1,3-ブタジエン単量体単位のみからなるポリブタジエンであるのが更に好ましい。

[0015] 本発明のブタジエン系重合体は、数平均分子量( $M_n$ )が100,000〜500,000であるのが好ましく、150,000〜300,000であるのが更に好ましい。

[0016] また、本発明のブタジエン系重合体の製造方法は、  
(A)成分：周期律表の原子番号57〜71の希土類元素含有化合物、又はこれらの化合物とルイス塩基との反応物、

(B)成分:下記一般式(II):



(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一又は異なり、炭素数1〜10の炭化水素基又は水素原子で、 $\text{R}^3$ は炭素数1〜10の炭化水素基であり、但し、 $\text{R}^3$ は上記 $\text{R}^1$ 又は $\text{R}^2$ と同一又は異なつていてもよい)で表される有機アルミニウム化合物、並びに

(C)成分:ルイス酸、金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物、及び活性ハロゲンを含む有機化合物の少なくとも一種  
からなる触媒系の存在下、25℃以下の温度で少なくとも1,3-ブタジエンを含む単量体を重合することを特徴とする。

[0017] 本発明のブタジエン系重合体の製造方法の好適例においては、前記(A)成分における希土類元素含有化合物がネオジムの炭化水素溶媒に可溶な塩であり、ネオジムの分岐カルボン酸塩、又は該塩とルイス塩基との反応物であるのが更に好ましい。

[0018] 本発明のブタジエン系重合体の製造方法の他の好適例においては、前記触媒系が、更に(D)成分:アルミノキサンを含む。ここで、前記触媒系は、前記(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分及び共役ジエン単量体の存在下で予備調製されてなるのが、更に好ましい。

[0019] 更に、本発明のゴム組成物は、ゴム成分が、上記ブタジエン系重合体を10質量%以上含むことを特徴とする。

[0020] 本発明のゴム組成物は、前記ゴム成分100質量部に対して充填剤を10質量部以上配合してなるのが好ましい。また、該ゴム組成物は、硫黄架橋性であるのが好ましい。

[0021] また更に、本発明のタイヤは、上記ゴム組成物をタイヤのいずれかの部材に用いたことを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下に、本発明を詳細に説明する。

[ブタジエン系重合体]

本発明のブタジエン系重合体は、1,3-ブタジエン単量体単位を含み、該1,3-ブタ

ジエン単量体単位中のフーリエ変換赤外分光法で測定したシス-1,4結合含量が98.0%以上且つビニル結合含量が0.3%以下で、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.6〜3.5であることを特徴とする。該ブタジエン系重合体は、従来のブタジエン系重合体に比べ1,3-ブタジエン単量体単位中のシス-1,4結合含量が高く且つビニル結合含量が低いため、伸張結晶性が著しく高く、該ブタジエン系重合体をゴム組成物に配合することで、ゴム組成物の耐摩耗性、耐亀裂成長性及び耐オゾン劣化性を大幅に向上させることができる。また、該ブタジエン系重合体は、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が上記の範囲にあるため、該ブタジエン系重合体をゴム組成物に配合しても、ゴム組成物の作業性を低下させることがなく、混練りが容易で、ゴム組成物の物性を十分に向上させることができる。

- [0023] 本発明のブタジエン系重合体は、シス-1,4結合含量が98.0%以上で且つビニル結合含量が0.3%以下である。シス-1,4結合含量が98.0%未満であるか、ビニル結合含量が0.3%を超えるブタジエン系重合体は、伸張結晶性が不十分で、ゴム組成物の耐摩耗性、耐亀裂成長性及び耐オゾン劣化性を向上させる効果が小さい。また、上記ブタジエン系重合体は、シス-1,4結合含量とビニル結合含量とが、下記式(I):

$$(\text{ビニル結合含量}) \leq 0.25 \times \{(\text{シス-1,4結合含量}) - 97\} (\%) \cdots (I)$$

の関係を満たすのが好ましい。この場合、ブタジエン系重合体の伸張結晶性が更に向上して、該ブタジエン系重合体をゴム組成物に配合することで、ゴム組成物の耐摩耗性、耐亀裂成長性及び耐オゾン劣化性を更に向上させることができる。

- [0024] 本発明のブタジエン系重合体は、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)、即ち分子量分布(Mw/Mn)が1.6〜3.5であることを要し、1.6〜2.7であるのが好ましい。ここで、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の値である。ブタジエン系重合体の分子量分布(Mw/Mn)が1.6未満では、該ブタジエン系重合体を含むゴム組成物の作業性が悪化するため、混練りが困難となり、ゴム組成物の物性を十分に向上させることができない。また、ブタジエン系重合体の分子量分布が3.5を超えると、ゴム組成物の未加硫粘度が改良される割にはヒステリシスロス等のゴム物

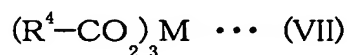
性の低下が大きくなり好ましくない。

- [0025] 本発明のブタジエン系重合体は、数平均分子量( $M_n$ )が100,000～500,000であるのが好ましく、150,000～300,000であるのが更に好ましい。ブタジエン系重合体の数平均分子量が100,000未満では、加硫物の弾性率が低下し、ヒステリシスロスが上昇し、更に耐摩耗性が悪化するため好ましくなく、500,000を超えると、該ブタジエン系重合体を含むゴム組成物の作業性が悪化して、混練りが困難となり、ゴム組成物の物性を十分に向上させることができない。
- [0026] 本発明のブタジエン系重合体は、1,3-ブタジエン単量体単位が80～100質量%で、1,3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体単位が20～0質量%であるのが好ましい。重合体中の1,3-ブタジエン単量体単位含量が80質量%未満では、重合体全体に対する1,4-シス結合含量が低下する為、本発明の効果が発現しにくくなる。なお、本発明のブタジエン系重合体は、1,3-ブタジエン単量体のみからなるのが特に好ましく、即ち、ポリブタジエンゴム(BR)であるのが特に好ましい。
- [0027] ここで、1,3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体としては、例えば、炭素数5～8の共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体等が挙げられ、これらの中でも、炭素数5～8の共役ジエン単量体が好ましい。上記炭素数5～8の共役ジエン単量体としては、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。上記芳香族ビニル単量体としては、スチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。
- [0028] [ブタジエン系重合体の製造方法]
- 上記ブタジエン系重合体は、以下に詳述する(A)成分、(B)成分及び(C)成分からなる触媒系の存在下、25℃以下の温度で少なくとも1,3-ブタジエンを含む単量体を重合させることで得られる。ここで、単量体としては、1,3-ブタジエンの他、上述した1,3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体 that 挙げられる。
- [0029] 本発明のブタジエン系重合体の製造に使用する触媒系の(A)成分は、周期律表の原子番号57～71の希土類元素を含有する化合物、又はこれらの化合物とルイス塩基との反応物である。ここで、原子番号57～71の希土類元素の中でも、ネオジム、プラセオジウム、セリウム、ランタン、ガドリニウム等、又はこれらの混合物が好ましく

、ネオジムが特に好ましい。

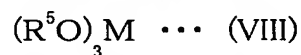
[0030] 上記希土類元素含有化合物としては、炭化水素溶媒に可溶な塩が好ましく、具体的には、上記希土類元素のカルボン酸塩、アルコキサイド、 $\beta$ -ジケトン錯体、リン酸塩及び亜リン酸塩が挙げられ、これらの中でも、カルボン酸塩及びリン酸塩が好ましく、カルボン酸塩が特に好ましい。ここで、炭化水素溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭素数4〜10の飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の炭素数5〜20の飽和脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロホルム、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

[0031] 上記希土類元素のカルボン酸塩としては、下記一般式(VII)：



(式中、 $R^4$ は炭素数1〜20の炭化水素基で、Mは周期律表の原子番号57〜71の希土類元素である)で表される化合物が挙げられる。ここで、 $R^4$ は、飽和又は不飽和でもよく、アルキル基及びアルケニル基が好ましく、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでもよい。また、カルボキシル基は、1級、2級又は3級の炭素原子に結合している。該カルボン酸塩として、具体的には、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ネオデカン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、バーサチック酸[シエル化学(株)製の商品名であって、カルボキシル基が3級炭素原子に結合しているカルボン酸]等の塩が挙げられ、これらの中でも、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、ナフテン酸、バーサチック酸の塩が好ましい。

[0032] 上記希土類元素のアルコキサイドとしては、下記一般式(VIII)：



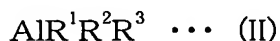
(式中、 $R^5$ は炭素数1〜20の炭化水素基で、Mは周期律表の原子番号57〜71の希土類元素である)で表される化合物が挙げられる。 $R^5O$ で表されるアルコキシ基としては、2-エチルヘキシルアルコキシ基、オレイルアルコキシ基、ステアリルアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルアルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、2-エチルヘキシルアルコキシ基、ベンジルアルコキシ基が好ましい。



- [0033] 上記希土類元素の $\beta$ -ジケトン錯体としては、上記希土類元素のアセチルアセトン錯体、ベンゾイルアセトン錯体、プロピオニトリルアセトン錯体、バレリルアセトン錯体、エチルアセチルアセトン錯体等が挙げられる。これらの中でも、アセチルアセトン錯体、エチルアセチルアセトン錯体が好ましい。
- [0034] 上記希土類元素のリン酸塩及び亜リン酸塩としては、上記希土類元素と、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、リン酸ビス(p-ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-ノニルフェニル)、リン酸(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-p-ノニルフェニル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、ビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸等との塩が挙げられ、これらの中でも、上記希土類元素と、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸との塩が好ましい。
- [0035] 上記希土類元素含有化合物の中でも、ネオジムのリン酸塩、及びネオジムのカルボン酸塩が更に好ましく、特にネオジムの2-エチルヘキサノ酸塩、ネオジムのネオデカン酸塩、ネオジムのバーサチック酸塩等のネオジムの分岐カルボン酸塩が最も好ましい。
- [0036] また、(A)成分は、上記希土類元素含有化合物とルイス塩基との反応物でもよい。該反応物は、ルイス塩基によって、希土類元素含有化合物の溶剤への溶解性が向上しており、また、長期間安定に貯蔵することができる。上記希土類元素含有化合物を溶剤に容易に可溶化させるため、また、長期間安定に貯蔵するために用いられるルイス塩基は、希土類元素1モル当り0〜30モル、好ましくは1〜10モルの割合で、両者の混合物として、又は予め両者を反応させた生成物として用いられる。ここで、ルイス塩基としては、アセチルアセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、チオフェン、ジフェニルエーテル、トリエチルアミン、有機リン化合物、1価又は2価のアルコールが挙げられる。

[0037] 以上に述べた(A)成分としての希土類元素含有化合物又はこれらの化合物とルイス塩基との反応物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0038] 本発明のブタジエン系重合体の製造に使用する触媒系の(B)成分は、下記一般式(II):



(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一又は異なり、炭素数1〜10の炭化水素基又は水素原子で、 $\text{R}^3$ は炭素数1〜10の炭化水素基であり、但し、 $\text{R}^3$ は上記 $\text{R}^1$ 又は $\text{R}^2$ と同一又は異なっているいてもよい)で表される有機アルミニウム化合物である。式(II)の有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-t-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム;水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-n-プロピルアルミニウム、水素化ジ-n-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム;エチルアルミニウムジハイドライド、n-プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムが好ましい。以上に述べた(B)成分としての有機アルミニウム化合物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0039] 本発明のブタジエン系重合体の製造に使用する触媒系の(C)成分は、ルイス酸、金属ハロゲン化合物とルイス塩基との錯化合物、及び活性ハロゲンを含む有機化合物からなる群から選択される少なくとも一種のハロゲン化合物である。

[0040] 上記ルイス酸は、ルイス酸性を有し、炭化水素に可溶である。具体的には、二臭化メチルアルミニウム、二塩化メチルアルミニウム、二臭化エチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、二臭化ブチルアルミニウム、二塩化ブチルアルミニウム、臭化ジメチルアルミニウム、塩化ジメチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム、塩化ジエ

チルアルミニウム、臭化ジブチルアルミニウム、塩化ジブチルアルミニウム、セスキ臭化メチルアルミニウム、セスキ塩化メチルアルミニウム、セスキ臭化エチルアルミニウム、セスキ塩化エチルアルミニウム、二塩化ジブチルスズ、三臭化アルミニウム、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三塩化リン、五塩化リン、四塩化スズ、四塩化ケイ素等が例示できる。これらの中でも、塩化ジエチルアルミニウム、セスキ塩化エチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム、セスキ臭化エチルアルミニウム、及び二臭化エチルアルミニウムが好ましい。また、トリエチルアルミニウムと臭素の反応生成物のようなアルキルアルミニウムとハロゲンの反応生成物を用いることもできる。

[0041] 上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成する金属ハロゲン化物としては、塩化ベリリウム、臭化ベリリウム、ヨウ化ベリリウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化カドミウム、臭化カドミウム、ヨウ化カドミウム、塩化水銀、臭化水銀、ヨウ化水銀、塩化マンガン、臭化マンガン、ヨウ化マンガン、塩化レニウム、臭化レニウム、ヨウ化レニウム、塩化銅、ヨウ化銅、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩化金、ヨウ化金、臭化金等が挙げられ、これらの中でも、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が好ましく、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が特に好ましい。

[0042] また、上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成するルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコール等が好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノエタン、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸フェニル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、酢酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸、トリエチルアミン、

N,N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、2-エチルヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアシルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコール等が挙げられ、これらの中でも、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、2-エチルヘキサノ酸、バーサチック酸、2-エチルヘキシルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコールが好ましい。

- [0043] 上記ルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物1モル当たり、0.01〜30モル、好ましくは0.5〜10モルの割合で反応させる。このルイス塩基との反応物を使用すると、ポリマー中に残存する金属を低減することができる。
- [0044] 上記活性ハロゲンを含む有機化合物としては、ベンジルクロライド等が挙げられる。
- [0045] 本発明のブタジエン系重合体の製造に使用する触媒系には、上記(A)〜(C)成分の他に、更に(D)成分として、有機アルミニウムオキシ化合物、所謂アルミノキサンを添加するのが好ましい。ここで、該アルミノキサンとしては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、クロロアルミノキサン等が挙げられる。(D)成分としてアルミノキサンを加えることで、分子量分布がシャープになり、触媒としての活性も向上する。
- [0046] 本発明で使用する触媒系の各成分の量又は組成比は、その目的又は必要性に応じて適宜選択される。このうち、(A)成分は、1,3-ブタジエン 100gに対し、0.00001〜1.0ミリモル用いるのが好ましく、0.0001〜0.5ミリモル用いるのが更に好ましい。(A)成分の使用量が0.00001ミリモル未満では、重合活性が低くなり、1.0ミリモルを超えると、触媒濃度が高くなり、脱灰工程が必要となる。また、(A)成分と(B)成分の割合は、モル比で、(A)成分:(B)成分が1:1〜1:700、好ましくは1:3〜1:500である。更に、(A)成分と(C)成分中のハロゲンの割合は、モル比で、1:0.1〜1:30、好ましくは1:0.2〜1:15、更に好ましくは1:2.0〜1:5.0である。また、(D)成分中のアルミニウムと(A)成分との割合は、モル比で、1:1〜700:1、好ましくは3:1〜500:1である。これらの触媒量または構成成分比の範囲外では、高活性な触媒として作用せず、または、触媒残渣を除去する工程が必要になるため好ましくない。また、上記の(A)〜(C)成分以外に、重合体の分子量を調節する目的で、水素ガスを共存させて重合反応を行って

もよい。

- [0047] 触媒成分として、上記の(A)成分、(B)成分、(C)成分以外に、必要に応じて、1,3-ブタジエン等の共役ジエン単量体を少量、具体的には、(A)成分の化合物1モル当り0-1000モルの割合で用いてもよい。触媒成分としての1,3-ブタジエン等の共役ジエン単量体は必須ではないが、これを併用すると、触媒活性が一段と向上する利点がある。
- [0048] 上記触媒の製造は、例えば、溶媒に(A)成分- (C)成分を溶解させ、さらに必要に応じて、1,3-ブタジエンを反応させることによる。その際、各成分の添加順序は、特に限定されず、更に(D)成分としてアルミノキサンを添加してもよい。重合活性の向上、重合開始誘導期間の短縮の観点からは、これら各成分を、予め混合して、反応させ、熟成させることが好ましい。ここで、熟成温度は、0-100℃であり、20-80℃が好ましい。0℃未満では、十分に熟成が行われず、100℃を超えると、触媒活性の低下や、分子量分布の広がりが起こる。また、熟成時間は、特に制限なく、重合反応槽に添加する前にライン中で接触させることでも熟成でき、通常は、0.5分以上あれば充分であり、数日間は安定である。
- [0049] 上記ブタジエン系重合体の製造は、溶液重合で行うことが好ましい。ここで、溶液重合の場合、重合溶媒としては、不活性の有機溶媒を用いる。不活性の有機溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭素数4-10の飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の炭素数5-20の飽和脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。これらの中でも、炭素数5-6の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素が特に好ましい。これらの溶媒は、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。
- [0050] 上記ブタジエン系重合体の製造は、25℃以下の重合温度で行う必要があり、10-78℃で行うのが好ましい。重合温度が25℃を超えると、重合反応を十分に制御することができず、生成したブタジエン系重合体のシス-1,4結合含量が低下し、ビニル結

合含量が上昇してしまう。また、重合温度が $-78^{\circ}\text{C}$ 未満では、溶媒の凝固点を下まわってしまうため、重合を行うことができない。

[0051] 上記ブタジエン系重合体の製造は、回分式及び連続式のいずれで行ってもよい。また、上記ブタジエン系重合体の製造において、上記希土類元素化合物系触媒及び重合体を失活させないために、重合の反応系内に酸素、水、炭酸ガス等の失活作用のある化合物の混入を極力なくすような配慮が必要である。

[0052] [ゴム組成物]

本発明のゴム組成物は、該ゴム組成物を構成するゴム成分が、上述したブタジエン系重合体を10質量%以上含むことを特徴とする。ゴム成分中の上記ブタジエン系重合体の含有率が10質量%未満のゴム組成物は、ゴム組成物の耐摩耗性、耐亀裂成長性及び耐オゾン劣化性を向上させる効果が小さい。また、本発明のゴム組成物には、ゴム成分として、上記ブタジエン系重合体の他、天然ゴム(NR)、ポリイソプレンゴム(IR)等のゴム成分を併用することができる。

[0053] 本発明のゴム組成物は、上記ゴム成分100質量部に対して充填剤10質量部以上を配合してなるのが好ましい。充填剤を10質量部以上含むことで、ゴム組成物の補強性がより一層向上する。ここで、充填剤としては、カーボンブラック、シリカ等が挙げられる。

[0054] また、本発明のゴム組成物は、硫黄架橋性であるのが好ましい。ゴム組成物が硫黄で架橋された加硫ゴムは、タイヤ部材として十分な強度を有する。なお、本発明のゴム組成物は、耐摩耗性に優れるためタイヤのトレッドとして好適であり、また、耐亀裂成長性及び耐オゾン劣化性に優れるためタイヤのサイドウォールとしても好適である。また、作業性に優れるため、混練りが容易で、高い物性を発現することができる。

[0055] 上記ゴム組成物には、上述のゴム成分、充填剤の他、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、軟化剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、シランカップリング剤等のゴム業界で通常使用される配合剤を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択し配合することができる。これら配合剤は、市販品を好適に使用することができる。なお、上記ゴム組成物は、ゴム成分に、必要に応じて適宜選択した各種配合剤を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

## [0056] [タイヤ]

本発明のタイヤは、上述したゴム組成物を該タイヤのいずれかの部材に用いたことを特徴とし、耐摩耗性、耐亀裂成長性及び耐オゾン劣化性に優れる。本発明のタイヤは、上記ゴム組成物を何れかの部材に用いる限り特に制限はなく、該部材としては、トレッド、サイドウォール等が挙げられ、通常の方法で製造することができる。

[0057] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

## [0058] (重合体製造例1)

## &lt;触媒の調製&gt;

乾燥及び窒素置換された容積100mLのゴム栓付きガラスビンに、順次、ブタジエンのシクロヘキサン溶液(ブタジエン濃度:15.2質量%)7.11g、ネオジムネオデカノエートのシクロヘキサン溶液(ネオジム濃度:0.56M)0.59mL、メチルアルミノキサン(MAO)[東ソーファインケム製PMAO]のトルエン溶液(アルミニウム濃度:3.23M)10.32mL、水素化ジイソブチルアルミニウム[関東化学製]のヘキサン溶液(0.90M)7.77mLを投入し、室温で2分間熟成した後、塩化ジエチルアルミニウム[関東化学製]のヘキサン溶液(0.95M)1.45mLを加え、室温で時折攪拌しながら15分間熟成した。こうして得られた触媒溶液中のネオジム濃度は、0.011M(mol/L)であった。

## [0059] &lt;重合体Aの製造&gt;

乾燥及び窒素置換された容積約1Lのゴム栓付きガラスビンに、乾燥精製された1,3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液及び乾燥シクロヘキサンをそれぞれ投入し、ブタジエンのシクロヘキサン溶液(ブタジエン濃度:5.0質量%)400gが投入された状態とし、10℃の水浴中で十分に冷却した。次に、上記のようにして調製した触媒溶液1.56mL(ネオジム換算で0.017mmol)を加え、10℃の水浴中で3.5時間重合を行った。引き続き、老化防止剤2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)(NS-5)のイソプロパノール溶液(NS-5濃度:5質量%)2mLを加えて反応を停止させ、更に、微量のNS-5を含むイソプロパノール溶液中で再沈澱させた後、常法にて乾燥して、ほぼ100%の収率で重合体Aを得た。

## [0060] (重合体製造例2)

### <触媒の調製>

乾燥及び窒素置換された容積100mLのゴム栓付きガラスビンに、順次、ブタジエンのシクロヘキサン溶液(ブタジエン濃度:15.2質量%)7.11g、ネオジムネオデカノエートのシクロヘキサン溶液(ネオジム濃度:0.56M)0.59mL、メチルアルミノキサン(MAO)[東ソーファインケム製PMAO]のトルエン溶液(アルミニウム濃度:3.23M)10.32mL、水素化ジイソブチルアルミニウム[関東化学製]のヘキサン溶液(0.90M)7.77mLを投入し、室温で2分間熟成した後、塩化ジエチルアルミニウム[関東化学製]のヘキサン溶液(0.95M)2.36mLを加え、室温で時折攪拌しながら15分間熟成した。こうして得られた触媒溶液中のネオジム濃度は、0.011M(mol/L)であった。

### [0061] <重合体Bの製造>

乾燥及び窒素置換された容積約1Lのゴム栓付きガラスビンに、乾燥精製された1,3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液及び乾燥シクロヘキサンをそれぞれ投入し、ブタジエンのシクロヘキサン溶液(ブタジエン濃度:5.0質量%)400gが投入された状態とし、7.5℃の水浴中で十分に冷却した。次に、上記のようにして調製した触媒溶液1.60mL(ネオジム換算で0.017mmol)を加え、7.5℃の水浴中で4時間重合を行った。引き続き、老化防止剤2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)(NS-5)のイソプロパノール溶液(NS-5濃度:5質量%)2mLを加えて反応を停止させ、更に、微量のNS-5を含むイソプロパノール溶液中で再沈澱させた後、常法にて乾燥して、ほぼ100%の収率で重合体Bを得た。

### [0062] (重合体製造例3及び4)

重合体製造例1で使用した触媒溶液を用い、表1に示す条件で重合を行い、重合体C及びDを得た。但し、ブタジエン溶液の総仕込量はどれも400gであり、収率はどれもほぼ100%であった。



[0063]

表1

		重合体A	重合体C	重合体D
モノマー溶液中のブタジエン濃度	(質量%)	5.0	5.0	12.5
触媒溶液量	(mL)	1.56	0.88	1.82
水浴温度	(°C)	10	30	50
重合時間	(時間)	3.5	3.0	1.5
収率	(%)	100	100	100

[0064] (重合体製造例5)

不活性ガス雰囲気下にて、十分に乾燥した1リットル耐圧ガラス瓶にビスペンタメチルシクロペンタジエニルガドリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート( $[(C_5Me_5)_2Gd][B(C_6F_5)_4]$ ) (660mg, 0.60mmol)を仕込み、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(0.1M, 30mL)を添加して溶解させ、ゴム栓付王冠にて封栓した。この反応容器を $-20^{\circ}C$ の冷浴中で十分に冷却した後、予め $-20^{\circ}C$ に冷却しておいたブタジエンのトルエン溶液(6.5質量%, 250g)を加え、 $-20^{\circ}C$ の冷浴中にて30分間重合反応を行った。その後、老化防止剤2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)(NS-5)のイソプロパノール溶液(NS-5濃度:5質量%) 2mLを加えて反応を停止し、更に微量の塩酸及びNS-5を含むイソプロパノール中で再沈澱させた後、常法にて乾燥し、94%の収率で重合体Eを得た。

[0065] (重合体製造例6)

特開2001-48940号公報に記載の方法に従い $Nd(OCOCCH_3)_3$ を調製した。不活性ガス雰囲気下にて、十分に乾燥した1リットル耐圧ガラス瓶に $Nd(OCOCCH_3)_3$  0.2mmol及びトリス(ペンタフルオロフェニルボラン) $[B(C_6F_5)_3]$  204.8mgを仕込み、ゴム栓付王冠にて封栓した。これにトリイソブチルアルミニウムの*n*-ヘキサン溶液(0.04M, 150mL)を添加してよく攪拌した。この溶液にブタジエンの*n*-ヘキサン溶液(24.4質量%, 222g)を加え、 $50^{\circ}C$ の温水中にて攪拌しながら3時間重合反応を行った。その後、老化防止剤2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)(NS-5)のイソプロパノール溶液(NS-5濃度:5質量%) 2mLを加えて反応を停止し、更に微量の塩酸及びNS-5を含むイソプロパノール中で再沈澱させた後、常法にて乾燥し、更にシクロヘキサン溶解及び塩酸酸性イソプロパノール再沈による脱灰処理を行い、得られた

固体を常法にて乾燥し、53%の収率で重合体Fを得た。

[0066] 以上のようにして得られたポリブタジエンゴム(重合体A～F)の特性を表2に示す。なお、マイクロ構造の分析は、上述したFT-IRで行った。また、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)は、GPC[東ソー製、HLC-8020]により検出器として屈折計を用いて測定し、単分散ポリスチレンを標準としたポリスチレン換算で示した。なお、カラムはGMHXL[東ソー製]で、溶離液はテトラヒドロフランである。

[0067]

表2

	重合体A	重合体B	重合体C	重合体D	重合体E	重合体F
Mn	205 × 10 <sup>3</sup>	238 × 10 <sup>3</sup>	285 × 10 <sup>3</sup>	219 × 10 <sup>3</sup>	429 × 10 <sup>3</sup>	231 × 10 <sup>3</sup>
Mw/Mn	2.3	2.3	1.8	1.7	1.4	3.8
測定法	FT-IR					
シス-1,4 結合 (%)	98.43	99.00	96.90	94.34	99.42	98.76
トランス-1,4 結合 (%)	1.44	0.86	2.78	5.11	0.46	0.86
ビニル結合 (%)	0.13	0.14	0.33	0.55	0.12	0.38

[0068] 表2から、重合体製造例1及び2で得られた重合体A及び重合体Bは、シス-1,4結合含量、ビニル結合含量及び分子量分布が本発明で規定する範囲にあることが分かる。なお、重合体製造例3及び4で得られた重合体C及び重合体Dは、重合温度が25℃を超えているため、シス-1,4結合含量が低く、且つビニル結合含量高かった。また、重合体製造例5で得られた重合体Eは、分子量分布が非常に狭く、重合体製造例6で得られた重合体Fは、分子量分布が広く、ビニル結合含量が高かった。

[0069] また、測定法の比較として、市販のポリブタジエンゴム及び重合体Fに対して、上記FT-IR分析と、下記に示す方法の<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMR分析とを実施し、測定法の違いによる分析値の違いを確認した。結果を表3に示す。

[0070] <<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMRによるマイクロ構造の分析法>

<sup>1</sup>H-NMR分析(1,4-結合:5.30–5.50ppmと1,2-結合:4.94–5.03ppmのシグナル強度比)から重合体中の1,4-結合と1,2-結合の比を求め、<sup>13</sup>C-PST-NMR分析(シス結合:25.5ppmとトランス結合:32.8ppmのシグナル強度比)からシス結合とトランス結合の比を求め、1,4-シス結合含有量、1,4-トランス結合含有量及びビニル結合含有

量を決定した。

[0071]

表3

	150L *1		BR01 *2		重合体F	
測定法	FT-IR	<sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C-NMR	FT-IR	<sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C-NMR	FT-IR	<sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C-NMR
シス-1,4 結合(%)	97.18	97.24	96.29	95.49	98.76	98.81
トランス-1,4 結合(%)	1.19	1.39	1.50	2.72	0.86	0.90
ビニル結合(%)	1.63	1.37	2.20	1.79	0.38	0.29

\*1 宇部興産製ポリブタジエンゴム

\*2 JSR 製ポリブタジエンゴム

[0072] 表3から、<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMRを用いた場合、FT-IRに比べてビニル結合含量が過少に評価され、実際の値より小さい値が出てしまうことが分かる。

[0073] 更に、表4に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、下記の方法で、耐亀裂成長性、耐摩耗性、耐オゾン劣化性、ムーニー粘度を評価した。結果を表5に示す。

[0074] (1)耐亀裂成長性

JIS 3号試験片中心部に0.5mmの亀裂を入れ、室温で50～100%の歪みで繰り返し疲労を与え、サンプルが切断するまでの回数を測定した。各歪みでの値を求め、その平均値を用い、比較例5を100として指数表示した。指数値が大きい程、耐亀裂成長性が良好であることを示す。

[0075] (2)耐摩耗性

ランボーン型摩耗試験機を使用して室温で摩耗量を測定し、該摩耗量の逆数を算出し、比較例5を100として指数表示をした。指数値が大きい程、摩耗量が少なく、耐摩耗性が良好であることを示す。

[0076] (3)耐オゾン劣化性

JIS K6301-1975に準拠して、120時間オゾンに暴露した後のゴム組成物の表面を観察し、その耐オゾン劣化性を評価した。表中、B-2は肉眼で確認できる亀裂が多数存在することを示し、B-3は深くて比較的大きい亀裂(1mm未満)が多数存在することを示し、B-4は深くて大きい亀裂(1mm以上3mm未満)が多数存在することを示す。

[0077] (4)ムーニー粘度

JIS K 6300に準拠して、ムーニー粘度ML<sub>1+4</sub> (100℃)を測定し、比較例5を100とし

て指数表示した。指数値が小さい程、ムーニー粘度が低いことを示す。

[0078]

表4

配合 処方  (質量部)	BR	100.0
	カーボンブラック HAF	50.0
	ステアリン酸	2.0
	老化防止剤サンタト A *3	2.0
	老化防止剤 6C *4	1.0
	亜鉛華	2.5
	加硫促進剤 D-G *5	0.2
	加硫促進剤 DM-P *6	0.2
	加硫促進剤 NS-P *7	0.5
	硫黄	1.3

\*3 マイクロクリスリンワックス、精工化学(株)製。

\*4 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、大内新興化学(株)製、ノクラック 6C。

\*5 N,N'-ジフェニルグアニジン、三新化学工業(株)製、サンセラー D-G

\*6 ジベンゾチアジリルスルフィド、大内新興化学(株)製、ノセラー DM-P。

\*7 N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学(株)製、ノセラー NS-P。

[0079]

表5

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
BR の種類	重合体 A	重合体 B	重合体 C	重合体 D	重合体 E	重合体 F	150L *1
耐亀裂成長性(指数)	197	228	121	114	134	174	100
耐摩耗性(指数)	141	147	117	109	113	110	100
耐オゾン劣化性	B-2~B-3	B-2	B-2~B-3	B-2~B-3	B-2	B-2~B-3	B-4
ムーニー粘度(指数)	72	88	80	56	244	84	100

\*1 表3中の\*1に同じ。

[0080] 表5から、実施例のゴム組成物は、耐亀裂成長性、耐摩耗性及び耐オゾン劣化性が、比較例5のゴム組成物に比べて、著しく向上していることが分かる。また、ムーニー粘度も低く、作業性が良好であることが分かる。

[0081] 一方、マイクロ構造が本発明で規定する範囲から外れた重合体を使用した比較例1、2及び4のゴム組成物は、比較例5のゴム組成物に比べて耐亀裂成長性及び耐摩耗性の改善が不十分であった。

[0082] また、比較例3のゴム組成物は、使用した重合体の分子量が高く、且つ分子量分布

が狭すぎるため、ムーニー粘度が著しく高かった。そのため、比較例3のゴム組成物は、作業性が著しく悪くて、混練りが難しく、各種配合剤の分散が不良であった。その結果、比較例3のゴム組成物は、重合体Eのマイクロ構造から推定されるよりも耐亀裂成長性及び耐摩耗性の改善幅が小さかった。

- [0083] 次に、表4中のBR 100.0質量部をBR 50.0質量部及びNR[RSS # 4]50.0質量部に変更する以外は表4に示す配合処方と同じ配合のゴム組成物を調製し、得られたゴム組成物の耐亀裂成長性、耐摩耗性、耐オゾン劣化性、ムーニー粘度を評価した。結果を表6に示す。なお、表6中、耐亀裂成長性、耐摩耗性、ムーニー粘度は、比較例8を100として指数表示したものである。

[0084]

表6

	実施例 3	実施例 4	比較例 6	比較例 7	比較例 8
BR の種類	重合体 A	重合体 B	重合体 C	重合体 D	150L *1
耐亀裂成長性(指数)	138	145	110	104	100
耐摩耗性(指数)	110	110	103	102	100
耐オゾン劣化性	B-2~B-3	B-2	B-2~B-3	B-2~B-3	B-3
ムーニー粘度(指数)	96	98	98	92	100

\*1 表3中の\*1 に同じ。

- [0085] 表6から、実施例のゴム組成物は、耐亀裂成長性、耐摩耗性及び耐オゾン劣化性が、比較例8のゴム組成物に比べて向上しており、また、ムーニー粘度も低く、作業性が改善されていることが分かる。一方、マイクロ構造が本発明で規定する範囲から外れた重合体を使用した比較例6及び7のゴム組成物は、比較例8のゴム組成物に比べて耐亀裂成長性及び耐摩耗性の改善が不十分であった。

#### 産業上の利用可能性

- [0086] 本発明によれば、特定の製造方法を採用することにより、従来よりもシス-1,4結合含量が高く且つビニル結合含量が低く、更に分子量分布が特定の範囲にあるブタジエン系重合体を提供することができる。また、該ブタジエン系重合体を用いてゴム組成物を構成することにより、耐摩耗性、耐亀裂成長性及び耐オゾン劣化性が従来に比べて著しく向上していることに加え、作業性が良好なゴム組成物を提供することができる。更に、該ゴム組成物を用いた、耐摩耗性、耐亀裂成長性及び耐オゾン劣化

性に優れたタイヤを提供することができる。

## 請求の範囲

- [1] 1,3-ブタジエン単量体単位を含むブタジエン系重合体において、前記1,3-ブタジエン単量体単位中のフーリエ変換赤外分光法で測定したシス-1,4結合含量が98.0%以上且つビニル結合含量が0.3%以下で、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.6〜3.5であることを特徴とするブタジエン系重合体。
- [2] 前記シス-1,4結合含量と前記ビニル結合含量とが、下記式(I):  
(ビニル結合含量)  $\leq 0.25 \times \{(\text{シス-1,4結合含量}) - 97\}$  (%) ... (I)  
の関係を満たすことを特徴とする請求項1に記載のブタジエン系重合体。
- [3] 前記重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.6〜2.7であることを特徴とする請求項1に記載のブタジエン系重合体。
- [4] 1,3-ブタジエン単量体単位80〜100質量%と1,3-ブタジエンと共重合可能なその他の単量体単位20〜0質量%とからなることを特徴とする請求項1に記載のブタジエン系重合体。
- [5] 1,3-ブタジエン単量体単位のみからなることを特徴とする請求項4に記載のブタジエン系重合体。
- [6] 数平均分子量(Mn)が100,000〜500,000であることを特徴とする請求項1に記載のブタジエン系重合体。
- [7] 前記数平均分子量(Mn)が150,000〜300,000であることを特徴とする請求項6に記載のブタジエン系重合体。
- [8] (A)成分:周期律表の原子番号57〜71の希土類元素含有化合物、又はこれらの化合物とルイス塩基との反応物、  
(B)成分:下記一般式(II):  
$$\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3 \quad \dots \quad \text{(II)}$$
  
(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一又は異なり、炭素数1〜10の炭化水素基又は水素原子で、 $\text{R}^3$ は炭素数1〜10の炭化水素基であり、但し、 $\text{R}^3$ は上記 $\text{R}^1$ 又は $\text{R}^2$ と同一又は異なってもよい)で表される有機アルミニウム化合物、並びに  
(C)成分:ルイス酸、金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物、及び活性ハロゲンを含む有機化合物の少なくとも一種

からなる触媒系の存在下、25℃以下の温度で少なくとも1,3-ブタジエンを含む単量体を重合することを特徴とするブタジエン系重合体の製造方法。

- [9] 前記(A)成分における希土類元素含有化合物がネオジムの炭化水素溶媒に可溶な塩であることを特徴とする請求項8に記載のブタジエン系重合体の製造方法。
- [10] 前記(A)成分における希土類元素含有化合物がネオジムの分岐カルボン酸塩、又は該塩とルイス塩基との反応物であることを特徴とする請求項9に記載のブタジエン系重合体の製造方法。
- [11] 前記触媒系が、更に(D)成分:アルミノキサンを含むことを特徴とする請求項8に記載のブタジエン系重合体の製造方法。
- [12] 前記触媒系が、前記(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分及び共役ジエン単量体の存在下で予備調製されてなることを特徴とする請求項11に記載のブタジエン系重合体の製造方法。
- [13] ゴム成分が、請求項1〜7のいずれかに記載のブタジエン系重合体を10質量%以上含むことを特徴とするゴム組成物。
- [14] 前記ゴム成分100質量部に対して充填剤を10質量部以上配合してなることを特徴とする請求項13に記載のゴム組成物。
- [15] 硫黄架橋性であることを特徴とする請求項14に記載のゴム組成物。
- [16] 請求項13〜15のいずれかに記載のゴム組成物をタイヤのいずれかの部材に用いたことを特徴とするタイヤ。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008804

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C08F36/06, C08F4/54, C08L9/00, B60C1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C08F4/00-246/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/52062 A1 (The Institute of Physical and Chemical Research), 08 September, 2000 (08.09.00), Claims; example 1 & EP 1086957 A1 & JP 2000-313710 A & JP 2001-64313 A & KR 2001088268 A & US 2003/018144 A1	1-7, 13-16
X	JP 2002-187908 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 July, 2002 (05.07.02), Claims; examples (Family: none)	1-7, 13-16
X	JP 2001-48940 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 February, 2001 (20.02.01), Claims; examples (Family: none)	1-7, 13-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 August, 2004 (16.08.04)		Date of mailing of the international search report 31 August, 2004 (31.08.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008804

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/38635 A1 (SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN), 16 May, 2002 (16.05.02), Full descriptions & JP 2004-513998 A & CA 2428463 A & AU 2177702 A & EP 1358229 A1	1-16
Y	JP 2002-256012 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims; Par. Nos. [0006], [0030], [0032], [0036] to [0037] & US 2002/119889 A1	1-16
Y	JP 7-188316 A (Porisa Rubber Corp.), 25 July, 1995 (25.07.95), Claims; examples & CA 2117949 A & EP 652240 A1 & US 5428119 A	1-16
Y	JP 55-66903 A (Bayer AG.), 20 May, 1980 (20.05.80), Claims; page 2, upper right column, 3rd line from the bottom to page 3, lower right column, line 7; examples & ES 485818 A1 & EP 11184 A1 & CA 1143711 A & DE 2848964 A	1-16
Y	JP 7-165811 A (Bayer AG.), 27 June, 1995 (27.06.95), Claims; Par. No. [0017] & CA 2133526 A & EP 647657 A1 & US 5858903 A	11,12
Y	JP 2000-34320 A (JSR Corp.), 02 February, 2000 (02.02.00), Claims; Par. No. [0016] & EP 957115 A1 & US 6255416 B1	11,12
P,A	WO 03/095503 A1 (The Institute of Physical and Chemical Research), 20 November, 2003 (20.11.03), Claims; examples 1 to 5 & JP 2004-27179 A	1-16

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 36/06, C08F 4/54, C08L 9/00, B60C 1/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/00-246/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/52062 A1 (理化学研究所), 2000. 09. 08, 請求の範囲, 例 1 &EP 1086957 A1 &JP 2000-313710 A &JP 2001-64313 A &KR 2001088268 A &US 2003/018144 A1	1-7, 13-16
X	JP 2002-187908 A (日本ゼオン株式会社), 2002. 07. 05, 請求 の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7, 13-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 08. 2004

国際調査報告の発送日

31. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-48940 A (日本ゼオン株式会社), 2001. 02. 20, 特許 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7, 13-16
Y	WO 02/38635 A1 (SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN), 2002. 05. 16, 明細書全体 &JP 2004-513998 A &CA 2428463 A &AU 2177702 A &EP 1358229 A1	1-16
Y	JP 2002-256012 A (理化学研究所), 2002. 09. 11, 特許請求の 範囲, 【0006】, 【0030】, 【0032】, 【0036】 ~ 【0037】 &US 2002/119889 A1	1-16
Y	JP 7-188316 A (ポリサー・ラバー・コーポレーション), 1995. 07. 25, 特許請求の範囲, 実施例 &CA 2117949 A &EP 652240 A1 &US 5428119 A	1-16
Y	JP 55-66903 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 1980. 05. 20, 特許請求の範囲, 2 頁右上欄下から 3 行 ~ 3 頁右下欄 7 行, 実施例 &ES 485818 A1 &EP 11184 A1 &CA 1143711 A &DE 2848964 A	1-16
Y	JP 7-165811 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 1995. 06. 27, 特許請求の範囲, 【0017】 &CA 2133526 A &EP 647657 A1 &US 5858903 A	11, 12
Y	JP 2000-34320 A (ジェイエスアール株式会社), 2000. 02. 02, 特許請求の範囲, 【0016】 &EP 957115 A1 &US 6255416 B1	11, 12
P A	WO 03/095503 A1 (理化学研究所), 2003. 11. 20, 特許請求の 範囲, 実施例 1 ~ 5 &JP 2004-27179 A	1-16